

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10182679
PUBLICATION DATE : 07-07-98

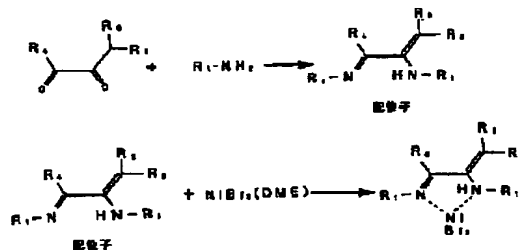
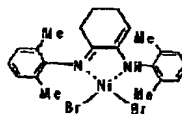
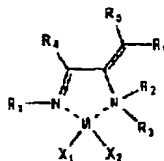
APPLICATION DATE : 26-12-96
APPLICATION NUMBER : 08349021

APPLICANT : MITSUI CHEM INC;

INVENTOR : FUKUOKA ONORI;

INT.CL. : C07F 15/04 C08F 4/642 C08F 4/70
C08F 10/00

TITLE : NEW TRANSITION METAL
COMPOUND, AND CATALYST
COMPONENT FOR POLYMERIZING
OLEFIN COMPRISING THE SAME
TRANSITION METALLIC COMPOUND,
CATALYST FOR POLYMERIZING
OLEFIN COMPRISING THE SAME
CATALYST COMPONENT FOR
POLYMERIZING OLEFIN, AND
POLYMERIZATION OF OLEFIN



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new transition metal compound, having excellent activities in polymerizing an olefin and useful as a catalyst component for polymerizing the olefin.

SOLUTION: This transition metal compound is represented by formula I (M is a group IV to VI and group VIII to X transition metallic atom of the periodic table; R₁ to R₆ are each independently H, a hydrocarbon group, a 1-20C halogenated hydrocarbon group, a silicon-containing hydrocarbon group, an oxygen-containing hydrocarbon group, etc.; X₁ and X₂ are each independently H, a halogen, a 1-20C hydrocarbon group, etc.), e.g. a compound represented by formula II (Me is methyl). The transition metal compound represented by formula I, in which M is Ni; R₁ is R₂; R₃ is H; X₁ and X₂ are each Br is obtained according to a scheme represented by formula III. A catalyst for polymerizing an olefin composed of the transition metal compound represented by formula I and an organoaluminum compound, etc., is highly active and capable of producing a polyolefin having a narrow molecular weight distribution, a narrow compositional distribution and a high molecular weight.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182679

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 F 15/04
C 0 8 F 4/642
4/70
10/00

C 0 7 F 15/04
C 0 8 F 4/642
4/70
10/00

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平8-349021

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 12月26日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72) 発明者 萬 清 隆

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号
三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 二田原 正 利

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号
三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 福 岡 大 典

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号
三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

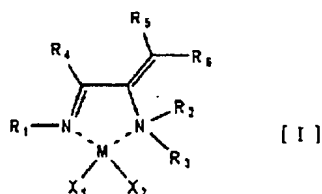
(54) 【発明の名称】 新規な遷移金属化合物および該遷移金属化合物からなるオレフィン重合用触媒成分、該オレフィン重合用触媒成分を含むオレフィン重合用触媒ならびにオレフィンの重合方法

(57) 【要約】

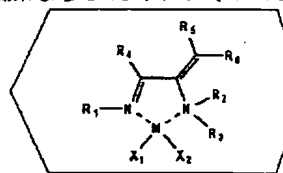
【課題】 オレフィン重合活性に優れ、しかも優れた性状を有するポリオレフィンを製造しうるようなオレフィン重合用触媒成分を提供する。

【解決手段】 下記式で表される新規な遷移金属化合物。

【化 1】



(式中、Mは、周期表第4～6および第8～10族の遷移金属原子を示し、 $R_1 \sim R_6$ は水素原子または炭化水素基などを示し、 X_1 および X_2 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示す。)



M : 遷移金属原子

$R_1 \sim R_6$: 炭化水素基または
水素原子など

X_1, X_2 : ハロゲンなど

有機アルミニウム化合物、有機アルミニウムオキシ化合物および、
遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれ
少なくとも 1 種の化合物

(微粒子状担体)

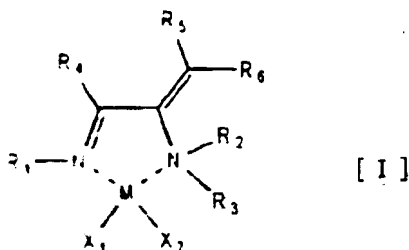
(予備重合)

オレフィン

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式「I」で表される新規な遷移金属化合物；

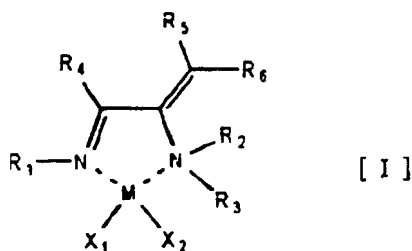
【化1】



(式中、Mは、周期表第4～6および第8～10族の遷移金属原子を示し、R₁～R₆は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基、酸素含有炭化水素基、イオウ含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基またはリン含有炭化水素基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。X₁およびX₂は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示す。)

【請求項2】下記一般式「I」で表される遷移金属化合物からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒成分；

【化2】

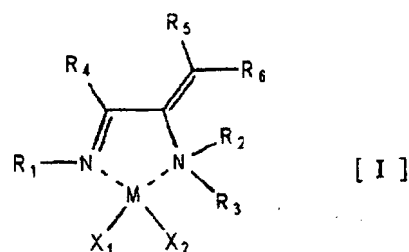


(式中、Mは、周期表第4～6および第8～10族の遷移金属原子を示し、

R₁～R₆は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基、酸素含有炭化水素基、イオウ含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基またはリン含有炭化水素基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。X₁およびX₂は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示す。)

【請求項3】(1)下記一般式「I」で表される遷移金属化合物[A]と、

【化3】



(式中、Mは、周期表第4～6および第8～10族の遷移金属原子を示し、R₁～R₆は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基、酸素含有炭化水素基、イオウ含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基またはリン含有炭化水素基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。X₁およびX₂は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示す。)

(2)有機アルミニウム化合物(B-1)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)、および前記遷移金属化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物[B]とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項4】請求項3に記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は新規な遷移金属化合物、該遷移金属化合物からなるオレフィン重合用触媒成分、該オレフィン重合用触媒成分を含むオレフィン重合用触媒および該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】オレフィン重合用触媒としては、いわゆるカミンスキー触媒がよく知られている。この触媒は非常に重合活性が高く、分子量分布が狭い重合体を得られるという特徴がある。

【0003】このようなカミンスキー触媒に用いられる遷移金属化合物としては、たとえばビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭58-19309号公報)や、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデン)ジルコニウムジクロリド(特開昭61-130314号公報)などが知られている。また重合に用いる遷移金属化合物が異なると、オレフィン重合活性や得られたポリオレフィンの性状が大きく異なることも知られている。

【0004】さらに最近新しいオレフィン重合用触媒としてジイミン構造の配位子を持った周期律表第VIII族の

遷移金属化合物（国際公開特許第9623010号）が提案されている。

【0005】ところで一般にポリオレフィン、機械的特性などに優れているため、各種成形体用など種々の分野に用いられているが、近年ポリオレフィンに対する物性の要求が多様化しており、様々な性状のポリオレフィンが望まれている。また生産性の向上も望まれている。

【0006】このような状況のもとオレフィン重合活性に優れ、しかも優れた性状を有するポリオレフィンを製造しうるようなオレフィン重合用触媒成分の出現が望まれており、またそのようなオレフィン重合用触媒成分となりうるような新たな遷移金属化合物の出現が望まれている。

【0007】

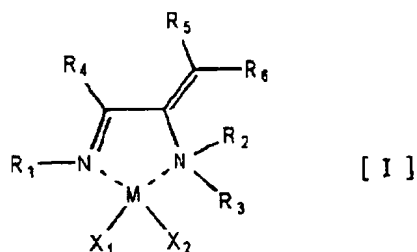
【発明の目的】本発明は優れたオレフィン重合活性を有するオレフィン重合用触媒成分となりうる新規な遷移金属化合物を提供することを目的とすると共に、この遷移金属化合物を有効成分とするオレフィン重合用触媒成分、該触媒成分を含むオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係る新規な遷移金属化合物は、下記一般式〔I〕で表される。

【0009】

〔化4〕



【0010】（式中、Mは、周期表第4～6および第8～10族の遷移金属原子を示し、R₁～R₆は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基、酸素含有炭化水素基、イオウ含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基またはリン含有炭化水素基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0011】X₁およびX₂は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示す。）

本発明に係るオレフィン重合用触媒成分は、前記遷移金属化合物からなることを特徴としている。

【0012】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

(1)前記遷移金属化合物〔A〕と、(2)有機アルミニウム

化合物(B-1)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)、および前記遷移金属化合物〔A〕と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物〔B〕とからなることを特徴としている。

【0013】本発明に係るオレフィンの重合方法は、上記オレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合することを特徴としている。本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記のようなオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合することを特徴としている。

【0014】

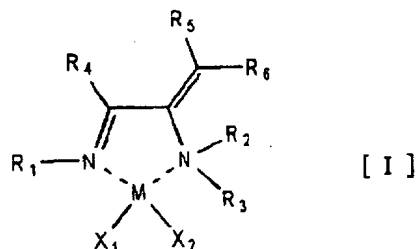
【発明の具体的な説明】以下、本発明に係る新規な遷移金属化合物、オレフィン重合用触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【0015】遷移金属化合物〔A〕

本発明に係る新規な遷移金属化合物〔A〕は、下記一般式〔I〕で表される遷移金属化合物である。

【0016】

〔化5〕



【0017】式中、Mは周期表第4～6および8～10族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、鉄、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどを示し、好ましくはニッケル、パラジウムであり、特に好ましくはニッケルである。

【0018】R₁～R₆は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、炭素原子数が1～20のケイ素含有炭化水素基、炭素原子数が1～20の酸素含有炭化水素基、炭素原子数が1～20のイオウ含有炭化水素基、炭素原子数が1～20の窒素含有炭化水素基または炭素原子数が1～20のリン含有炭化水素基を示す。

【0019】このようなR₁～R₆として、具体的に、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチルなどのアルキル基、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、ジエチルフェニル、ジイソプロピルフェニル、トリメチルフェニル、ピフェニル、ナフチル、アントラセニル、フェナントリルなどのアリール

基などの炭素原子数が1～20の炭化水素基、前記炭化水素基に1個または複数個のハロゲン原子が置換した炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、トリメチルシリルフェニル、ビス(トリメチルシリル)フェニルなどのケイ素含有炭化水素基、メトキシフェニル、ジメトキシフェニルなどの酸素含有炭化水素基、前記酸素含有炭化水素基の酸素がイオウに置換した置換基などのイオウ含有炭化水素基、ジメチルアミノフェニル、ジエチルアミノフェニルなどの窒素含有炭化水素基、ジメチルフォスフィノフェニル、ジエチルフォスフィノフェニルなどのリン含有炭化水素基などが挙げられる。

【0020】これらのうち、 R_1 および R_2 は炭素原子数が1～20の炭化水素基および炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基であることが好ましく、特に炭素原子数が1～20のアリール基であることが好ましい。

【0021】また、 $R_1 \sim R_6$ で示される基は、互いに結合して環を形成していてもよい。たとえば、 R_1 と R_2 、 R_4 と R_5 または R_3 、 R_5 と R_6 、 R_2 と R_3 、 R_2 と R_5 または R_1 、 R_4 と R_6 または R_6 のうち少なくとも1組が結合し、5員環、6員環、7員環などを形成していてもよい。

【0022】前記の組み合わせの中では、 R_4 と R_5 または R_4 が結合して環を形成していることが好ましい。 X_1 および X_2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が1～20の炭化水素

基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基または窒素含有基を示す。

【0023】このような X_1 および X_2 として、具体的に、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、メトキシ、エトキシ、プロポキシなどのアルコキシ基、フェノキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などの酸素含有基、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、p-トルエンスルフォネートなどのスルフォネート基などのイオウ含有基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノなどのアルキルアミノ基、ピペリジニル、ピロリジニルなどのシクロアルキルアミノ基、ジフェニルアミノなどのアリールアミノ基などの窒素含有基が例示できる。

【0024】これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数1～20の炭化水素基であることが好ましい。表1に、上記一般式〔I〕で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。なお、表中の $R_1 \sim R_6$ 、 M 、 X_1 および X_2 はそれぞれ前記一般式〔I〕における $R_1 \sim R_6$ 、 M 、 X_1 および X_2 に対応している。

【0025】

【表1】

表 1

R_1 および R_2	R_3	R_4 および R_5	R_6	M	X_1	X_2
2, 6-ジメチルフェニル	H	$-(CH_2)_3-$	H	Ni	Br	Br
2, 6-ジエチルフェニル	H	$-(CH_2)_3-$	H	Ni	Br	Br
2, 6-ジイソビルフェニル	H	$-(CH_2)_3-$	H	Ni	Br	Br
2, 6-ジクロロフェニル	H	$-(CH_2)_3-$	H	Ni	Br	Br
2, 4, 6-トリメチルフェニル	H	$-(CH_2)_3-$	H	Ni	Br	Br
2, 4, 6-トリクロロフェニル	H	$-(CH_2)_3-$	H	Ni	Br	Br
2, 6-ジメチルフェニル	H	$-(CH_2)_2-$	H	Ni	Br	Br
2, 6-ジエチルフェニル	H	$-(CH_2)_2-$	H	Ni	Br	Br
2, 6-ジイソビルフェニル	H	$-(CH_2)_2-$	H	Ni	Br	Br
2, 6-ジクロロフェニル	H	$-(CH_2)_2-$	H	Ni	Br	Br
2, 4, 6-トリメチルフェニル	H	$-(CH_2)_2-$	H	Ni	Br	Br
2, 4, 6-トリクロロフェニル	H	$-(CH_2)_2-$	H	Ni	Br	Br
2, 6-ジメチルフェニル	H	$-(CH_2)_4-$	H	Ni	Br	Br
2, 6-ジエチルフェニル	H	$-(CH_2)_4-$	H	Ni	Br	Br
2, 6-ジイソビルフェニル	H	$-(CH_2)_4-$	H	Ni	Br	Br
2, 6-ジクロロフェニル	H	$-(CH_2)_4-$	H	Ni	Br	Br
2, 4, 6-トリメチルフェニル	H	$-(CH_2)_4-$	H	Ni	Br	Br
2, 4, 6-トリクロロフェニル	H	$-(CH_2)_4-$	H	Ni	Br	Br

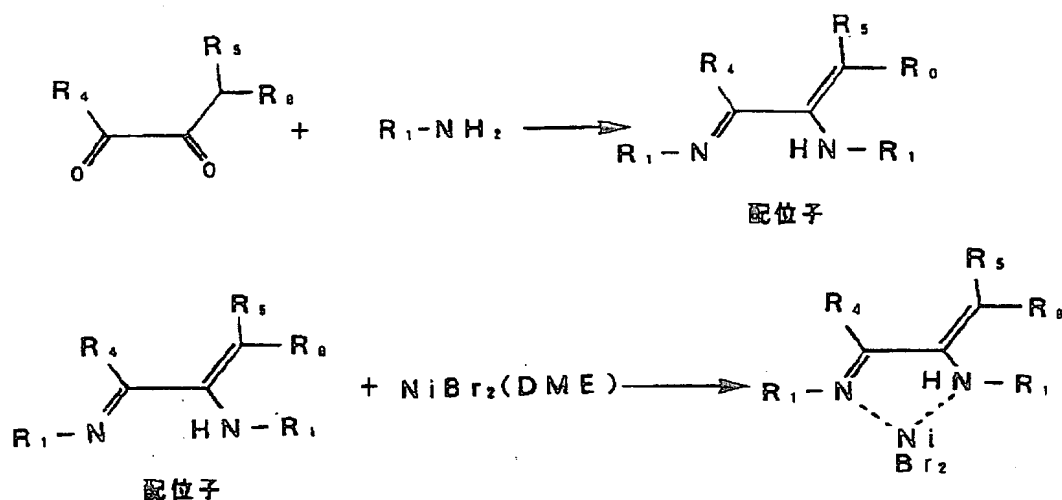
【0026】本発明では、上記のような化合物において、ニッケル金属をチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、鉄、コバルト、ロジウム、パラジウムなどの金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0027】このような本発明に係る遷移金属化合物は、たとえば下記のような方法により製造することができる。まず、通常の有機合成手法を用い、下記の反応ルートでイミン誘導体を合成する。

【0028】次にこのイミン誘導体からたとえば、国際公開特許第9623010号に記載された方法に準じて前記一般式〔I〕で表される遷移金属化合物を製造することができる。なお、下記製造工程は、前記一般式〔I〕においてMがニッケルであり、 R_1 と R_2 とが同一であり、 R_3 が水素であり、 X_1 および X_2 が臭素である遷移金属化合物を製造する場合を示している。

【0029】

【化6】



【0030】本発明に係る遷移金属化合物[A]は、有機アルミニウムオキシ化合物などと組み合わせてオレフィン重合用触媒成分として用いることができる。

オレフィン重合用触媒

次に、上述した新規な遷移金属化合物を触媒成分として含むオレフィン重合用触媒について説明する。図1に、本発明に係るオレフィン重合用触媒成分を用いたオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。

【0031】なお、本発明において「重合」という語は、単独重合のみならず、共重合を包含した意で用いられることがあり、また「重合体」という語は単独重合体のみならず共重合体を包含した意で用いられることがある。

【0032】本発明に係る遷移金属化合物をオレフィン重合用触媒成分として含むオレフィン重合用触媒としては、例えば(1)前記一般式[I]で表される遷移金属化合物[A]と、(2)有機アルミニウム化合物(B-1)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)、および前記遷移金属化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物[B]とから形成されている。

【0033】有機アルミニウム化合物(B-1)

上記有機アルミニウム化合物(B-1)としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；メチルジクロロアルミニウム、エチルジクロロアルミニウム、イソブチルジクロロアルミニウムなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジメチルアルミニウムク

ロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；メチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0034】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライドが好ましい。

有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0035】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウム

などの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0036】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解あるいはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0037】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0038】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。また、アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として、下記一般式〔II〕で表されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

【0039】

$$(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z \quad \dots \quad [II]$$

(式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

上記のような有機アルミニウム化合物は、単独で使用してもよく、または2種以上の混合物を使用することもできる。

【0040】具体的には、トリメチルアルミニウムとト

リイソブチルアルミニウムとの混合物が挙げられる。アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0041】上記のような有機アルミニウムオキシ化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

遷移金属化合物〔A〕と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)

遷移金属化合物〔A〕と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、米国特許第547718号明細書などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびボラン化合物、カルボラン化合物を挙げることができる。

【0042】ルイス酸としては、Mg含有ルイス酸、Al含有ルイス酸、B含有ルイス酸などが挙げられ、これらのうちB含有ルイス酸が好ましい。ホウ素原子を含有するルイス酸として具体的には、下記一般式で表される化合物が例示できる。

【0043】 $B R_7 R_8 R_9$

(式中、 R_7 、 R_8 および R_9 は、互いに独立して、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基含有フェニル基、またはフッ素原子を示す。)

上記一般式で表される化合物として具体的には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(*p*-トリル)ボロン、トリス(*o*-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。これらのうちではトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンが特に好ましい。

【0044】イオン性化合物は、前記遷移金属化合物〔A〕と反応することにより遷移金属化合物〔A〕をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きを有するアニオンを含む塩である。このようなアニオンとしては、有機ホウ素化合

物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどが挙げられ、特に比較的高度で遷移金属カチオン種を安定化させるものが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリピウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。さらに詳しくはトリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0045】これらのようなイオン性化合物のうち、ホウ素化合物アニオンを含有するイオン性化合物が好ましい。このようなイオン性化合物として、具体的に、トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(m,m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(4-フルオロフェニル)ホウ素などのトリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などのN,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジ(n-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などのジアルキルアンモニウム塩、トリフェニルホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(メチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(ジメチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素などのトリアリールホスフォニウム塩等が挙げられる。

【0046】また、本発明ではホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートも挙げることができる。

【0047】さらに以下のようなイオン性化合物も例示できる。(なお、以下に列挙するイオン性化合物において対向イオンはトリ(n-ブチル)アンモニウムであるがこれに限定されるものではない。)

(1) アニオンの塩:ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]

デカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ウンデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカクロロデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカクロロデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレートなど。

(2) ボラン化合物、カルボラン化合物;

ボランおよびカルボラン錯化合物およびカルボランアニオンの塩;デカボラン(14)、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなど、

カルボランおよびカルボランの塩;4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボランなど。

(3) 金属カルボランの塩および金属ボランアニオン;トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルテート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)フェレート(鉄酸塩)(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボ

レート) ニッケレート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) キュプレート (銅酸塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) アウレート (金酸塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) フェレート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロメート (クロム酸塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリブromoオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ドデカハイドライドジカルバドデカボレート) コバルテート (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケレート (III)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) クロメート (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガネート (IV)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルテート (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケレート (IV) など。

【0048】 以上のような前記遷移金属化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物 (B-3) は、2種以上を混合して用いることができる。本発明では、上記遷移金属化合物 [A]、有機アルミニウム化合物 (B-1)、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-2) および前記遷移金属化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物 (B-3) 以外に、触媒成分として水を含んでいてもよい。このような水は、後述するような重合溶媒に溶解させた水、あるいは成分 (B-2) を製造する際に用いられる化合物または塩類が含有する吸着水、結晶水を例示することができる。

【0049】 オレフィン重合用触媒

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、遷移金属化合物 [A] (本明細書では成分 [A] ということもある) と、有機アルミニウム化合物 (B-1)、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-2) および前記遷移金属化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物 (B-3) からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の化合物 [B] (本明細書では成分 [B] ということもある) と、必要に応じて水とを不活性炭化水素溶媒中またはオレフィン溶媒中で混合することにより調製することができる。

【0050】 なお、本発明に係るオレフィン重合用触媒では、前記 [A] 成分と、[B] 成分とは、任意に組み合わせることができ、具体的には、(i) 成分 [A] と成

分 (B-1)、(ii) 成分 [A] と成分 (B-2)、(iii) 成分 [A] と成分 (B-1) と成分 (B-2)、(iv) 成分 [A] と成分 (B-1) と成分 (B-3)、(v) 成分 [A] と成分 (B-2) と成分 (B-3)、(vi) 成分 [A] と成分 (B-1) と成分 (B-2) と成分 (B-3) などが挙げられる。

【0051】 この際の各成分の混合順序は任意であるが、たとえば、成分 (B-1) と成分 (B-2) とを混合して使用する際は、予め成分 (B-1) と成分 (B-2) とを混合し、次いで成分 [A] を混合することが好ましい。

【0052】 また成分 (B-3) と成分 (B-1) および/または成分 (B-2) とを混合して使用する場合は、成分 (B-1) および/または成分 (B-2) と成分 [A] とを混合し、次いで成分 (B-3) を混合することが好ましい。

【0053】 上記各成分を混合するに際して、成分 (B-1) および/または成分 (B-2) 中のアルミニウムと、成分 [A] 中の遷移金属との原子比 ($A_1/\text{遷移金属}$) が、通常 $10 \sim 10000$ 、好ましくは $20 \sim 5000$ であり、成分 [A] の濃度が、約 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ モル/リットル、好ましくは $10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル/リットルの範囲にあるのが好ましい。

【0054】 成分 (B-3) を用いる場合、成分 [A] と成分 (B-3) とのモル比 ($[A]/(B-3)$) は、通常 $0.01 \sim 10$ 、好ましくは $0.1 \sim 5$ の範囲であり、成分 [A] の濃度は、約 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ モル/リットル、好ましくは $10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル/リットルの範囲にあるのが望ましい。

【0055】 また触媒成分として水を用いる場合には、[B] 成分と水とを混合し、次いで [A] 成分を混合することが好ましい。水と [B] 成分とを混合するに際して、成分 (B-1) 中のアルミニウム原子 (Al_{B-1}) と水 (H_2O) とのモル比 ($Al_{B-1}/(H_2O)$) は、 $0.5 \sim 50$ 、好ましくは $1 \sim 40$ の範囲にあるのが望ましく、また成分 (B-2) 中のアルミニウム原子 (Al_{B-2}) と水 (H_2O) とのモル比 ($Al_{B-2}/(H_2O)$) は、 $0.5 \sim 50$ 、好ましくは $1 \sim 40$ の範囲にあるのが望ましい。

【0056】 上記各触媒成分は、重合器中で混合してもよいし、予め混合したものを重合器に添加してもよい。予め混合する際の混合温度は、通常 $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-20 \sim 120^\circ\text{C}$ であり、接触時間は $1 \sim 1000$ 分間、好ましくは $5 \sim 600$ 分間である。また、混合接触時には混合温度を変化させてもよい。

【0057】 本発明に係るオレフィン重合触媒の調製に用いられる不活性炭化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを挙げるることができる。

【0058】本発明に係る遷移金属化合物をオレフィン重合用触媒成分として含むオレフィン重合用触媒としては、前記触媒以外に、前記成分[A]、前記成分[B]が担体に担持されてなる担持型触媒を挙げることができる。

【0059】このような触媒として具体的には、微粒子状担体に、成分[A]と、成分[B]とが担持されている。

【0060】このような担持型触媒に用いられる微粒子状担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が $10\sim300\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim200\mu\text{m}$ の顆粒状または微粒子状の固体である。

【0061】このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらの混合物、例えば $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを例示することができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0062】なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0063】さらに、本発明に用いることのできる微粒子状担体としては、粒径が $10\sim300\mu\text{m}$ である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2~14の α -オレフィンを主成分として生成される(共)重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

【0064】本発明に係る担持型触媒は、上記微粒子状担体、成分[A]と、成分[B]と、および所望により水とを不活性炭化水素溶媒中またはオレフィン媒体中で混合接触させることにより調製することができる。

【0065】この際の混合順序は任意に選ばれるが、好ましくは微粒子状担体と成分[B]とを混合接触させ、次いで成分[A]を混合接触させ、さらに所望により水を混合接触させるか、成分[B]と成分[A]との混合物と、微粒子状担体とを混合接触させ、次いで所望により水を混合接触させるか、あるいは、成分[B]と水とを混合接触させ、次いで成分[A]を混合接触させることが選ばれる。

【0066】上記各成分を混合するに際して、成分[A]は、該成分[A]中の遷移金属原子に換算して微粒子状担体1gあたり、通常 $1\times10^{-6}\sim5\times10^{-3}$ モ

ル、好ましくは $3\times10^{-6}\sim1\times10^{-3}$ モルの量で用いられ、成分[A]の濃度は、該成分[A]中の遷移金属原子に換算して約 $5\times10^{-6}\sim2\times10^{-2}$ モル/リットル(溶媒)、好ましくは $10^{-5}\sim10^{-2}$ モル/リットル(溶媒)の範囲にあるのが望ましい。

【0067】成分[B]として有機アルミニウム化合物(B-1)または有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)を用いる場合は、成分(B-1)または成分(B-2)中のアルミニウムと成分[A]中の遷移金属との原子比($\text{Al}/\text{遷移金属}$)が、通常 $10\sim3000$ 、好ましくは $20\sim2000$ の範囲にあるのが望ましい。

【0068】成分[B]として成分[A]と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)を用いる場合、成分[A]と成分(B-3)とのモル比($[\text{A}]/(\text{B-3})$)が、通常 $0.01\sim10$ 、好ましくは $0.1\sim5$ の範囲にあるのが望ましい。

【0069】また、触媒成分として水を用いる場合には、成分(B-1)または成分(B-2)中のアルミニウム原子($\text{Al}_{\text{B-1}}$ または $\text{Al}_{\text{B-2}}$)と水(H_2O)とのモル比($\text{Al}_{\text{B-1}}/\text{H}_2\text{O}$ または $\text{Al}_{\text{B-2}}/\text{H}_2\text{O}$)が、 $0.5\sim50$ 、好ましくは $1\sim40$ の範囲である。

【0070】上記各成分を混合する際の混合温度は、通常 $-50\sim150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-20\sim120^\circ\text{C}$ であり、接触時間は $1\sim1000$ 分間、好ましくは $5\sim600$ 分間である。また、混合接触時には混合温度を変化させてもよい。

【0071】本発明に係る遷移金属化合物をオレフィン重合用触媒成分として含むオレフィン重合用触媒としては、前記触媒以外にさらに、前記遷移金属化合物[A]と、前記化合物[B]との存在下、オレフィンを予備重合させてなる予備重合触媒を挙げることができる。

【0072】このような触媒としては、微粒子状担体と、遷移金属化合物[A]と、有機アルミニウム化合物(B-1)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)、および前記遷移金属化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物[B]と、予備重合により生成するオレフィン重合体とから形成される触媒などが挙げられる。

【0073】このような予備重合触媒は、上記の微粒子状担体、成分[A]、成分[B]および所望により水とを不活性炭化水素溶媒中またはオレフィン媒体中で混合接触させて得られる固体状触媒成分に、少量のオレフィンを予備重合することにより調製することができる。

【0074】予備重合に際しては、成分[A]は、成分[A]中の遷移金属に換算して、通常 $10^{-5}\sim2\times10^{-2}$ モル/リットル(溶媒)、好ましくは $5\times10^{-5}\sim10^{-2}$ モル/リットル(溶媒)の量で用いられ、予備重合温度は $-20\sim80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0\sim50^\circ\text{C}$ であり、また予備重合時間は $0.5\sim100$ 時間、好ましくは $1\sim50$ 時間程度である。

【0075】予備重合に用いられるオレフィンとしては、重合に用いられるオレフィンの中から選ばれるが、好ましくは重合と同じモノマーまたは重合と同じモノマーと α -オレフィンの混合物である。

【0076】上記の1)にして得られた本発明に係るオレフィン重合用触媒は、微粒子担体1g当たり約 10^{-6} ～ 10^{-3} グラム原子、好ましくは 2×10^{-6} ～ 3×10^{-3} グラム原子の遷移金属原子が担持され、約 10^{-3} ～ 10^{-1} グラム原子、好ましくは 2×10^{-3} ～ 5×10^{-2} グラム原子の遷移金属原子が担持されていることが望ましい。また成核剤としてホウ素含有ルイス酸またはホウ素含有イオン性化合物を使用する場合は、ホウ素原子として 10^{-3} ～ 10^{-1} グラム原子、好ましくは 2×10^{-3} ～ 5×10^{-2} グラム原子の量で担持されていることが望ましい。

【0077】さらに予備重合によって生成する重合体量は、微粒子担体1g当たり約0.1～500g、好ましくは0.3～500g、特に好ましくは1～100gの範囲であることが望ましい。

【0078】なお、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のように各成分以外にもオレフィン重合に有用な他の成分を含むことができる。このような本発明に係るオレフィン重合用触媒によって得られるポリオレフィン、分子量分布および組成分布が狭く、分子量が高く、重合活性が高い。

【0079】オレフィンの重合方法

次に、本発明に係るオレフィンの重合方法について説明する。本発明では、上記のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンの重合を行う。重合は懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。

【0080】液相重合法では上述した触媒調製の際に用いた不活性化水素担体と同じものを用いることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。上記オレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合を行うに際して上記のような触媒は、重合系内の[A]遷移金属化合物中の遷移金属原子の濃度として、通常 10^{-6} ～ 10^{-3} グラム原子/リットル(溶媒)、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-3} グラム原子/リットル(溶媒)の量で用いられることが望ましい。

【0081】担持型触媒または予備重合触媒を用いる場合には、所望により担体に担持されていない有機アルミニウム化合物や有機アルミニウムオキシ化合物を、反応のいずれの段階においても用いることができる。

【0082】オレフィンの重合温度は、スラリー重合法を実施する際には、通常-50～100℃、好ましくは0～90℃の範囲であることが望ましく、液相重合法を実施する際には、通常0～250℃、好ましくは20～200℃の範囲であることが望ましい。また、気相重合法を実施する際には、重合温度は通常0～120℃、好

ましくは20～100℃の範囲であることが望ましい。重合圧力は、通常、常圧～100kg/cm²、好ましくは常圧～50kg/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0083】得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度を変化させることによって調節することができる。本発明に係るオレフィン重合用触媒により重合することができるオレフィンとしては、エチレン、および炭素数が3～20の α -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素数が3～20の環状オレフィン、例えばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることができる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを用いることもできる。

【0084】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、エチレンの単独重合、プロピレンの単独重合、またはエチレンとプロピレンおよび炭素原子数が4～20の α -オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも1種の α -オレフィンとの共重合に特に好適に用いられる。

【0085】

【発明の効果】本発明に係る新規な遷移金属化合物は、オレフィン重合用触媒成分として用いることができる。

【0086】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、高活性であり、分子量分布および組成分布が狭く、かつ分子重量が高いポリオレフィンを製造することができる。

【0087】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

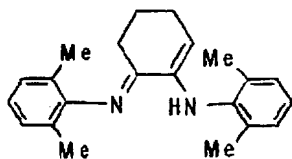
【0088】

【実施例1】

化合物[A-1]の合成

ディーンスターク装置を備えた200ml-3口フラスコに1, 2-シクロヘキサジオン10.0g(89.2mmol)、2, 6-ジメチルアニリン21.6g(178.4mmol)、酢酸5滴およびトルエン100mlを加え、窒素雰囲気下で加熱還流させた。水の留出が止まった後、濃硫酸数滴を加えさらに40時間反応させた。反応液を減圧濃縮し、得られた粘調オイルにエーテル30mlを加えて加熱溶解させ、一晚冷蔵庫に放置した。析出した固体をろ別し、冷エーテル50mlで洗浄後、真空乾燥しピンク色固体を15.35g得た。次に得られた固体1gをシリカゲルカラムクロマトグラフィ

ー(シリカゲルを予めヘキサンへEt₃N溶液で一晩処理後使用、ヘキサン展開溶媒)で分離精製し、下記式(a)で示される目的物を淡黄色粉末として0.58g

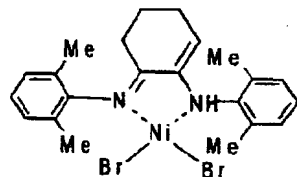


【0090】得られた生成物の物性を下記に示す。

FD-MS : 318 (M⁺)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400MHz) : 得られたスペクトルを図2に示す。

【0091】100ml-3口フラスコに上記で得られた化合物(a) 0.319g (1.0mmol) を秤取り、窒素雰囲気下でNiBr₂ (DME) (DME=1, 2-ジメトキシエタン) 0.308g (1.0mmol) を加えたのち、系内を十分にアルゴンガス置換した。次



【0093】得られた生成物の物性を下記に示す。

FD-MS : 536 (M⁺)

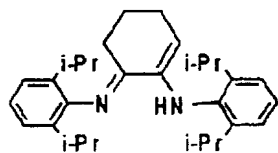
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400MHz) : δ=1.85-1.95 (m, 2H, -CH₂-); 2.24 (s, 6H, CH₃); 2.30 (s, 6H, CH₃); 2.35-2.60 (m, 4H, -CH₂-C=Cおよび-CH₂-C=N); 5.72 (s, 1H, CH=C); 7.0-7.4 (m, 6H)

【0094】

【実施例2】

化合物[A-2]の合成

ディーンスターク装置を備えた200ml-3口フラス



【0096】得られた生成物の物性を下記に示す。

FD-MS : 430 (M⁺)

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz) : 得られたスペクトルを図3に示す。

【0097】100ml-3口フラスコに上記で得られた化合物(b) 0.458g (1.0mmol) を秤取り、窒素雰囲気下でNiBr₂ (DME) 0.308g (1.0mmol) を加えたのち、系内を十分にアルゴ

得た(収率31%)。

【0089】

【化7】

.... (a)

に無水の塩化メチレン3mlを加え室温で24hr撹拌した。得られたこげ茶色の反応スラリーをG-4ガラスフィルターでろ過し、ろ過残渣を無水ヘキサン5mlで2回洗浄後、真空乾燥させ下記式で示される化合物[A-1]をこげ茶色粉末として0.24g得た(収率45%)。

【0092】

【化8】

.... [A-1]

コに1, 2-シクロヘキサジオン10.0g (89.2mmol)、2, 6-ジイソプロピルアニリン31.6g (178.4mmol)、酢酸5滴およびトルエン60mlを加え、窒素雰囲気下で15時間加熱還流させた。反応液を減圧濃縮し、得られた赤茶色の粘調オイルに少量のエーテルを加えて結晶を析出させた。得られたスラリーをろ過し、ろ過残渣を少量のエーテルで洗浄後、真空乾燥し下記式(b)で示される目的物を淡いオレンジ色固体として10.07g得た(収率26%)。

【0095】

【化9】

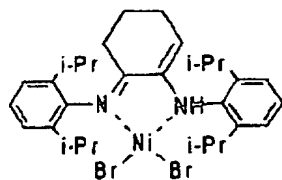
(式中i-Prはイソプロピル基を示す)

.... (b)

ンガス置換した。次に無水の塩化メチレン3mlを加え室温で24hr撹拌した。得られたこげ茶色の反応スラリーをG-4ガラスフィルターでろ過し、ろ過残渣を無水ヘキサン5mlで2回洗浄後、真空乾燥させ下記式で示される化合物[A-2]をこげ茶色粉末として0.26g得た(収率40%)。

【0098】

【化10】



(式中i-Prはイソプロピル基を示す)

.... [A-2]

【0099】

【実施例3】十分に窒素置換した30mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、実施例1で得られたニッケル化合物[A-1] 5.4mg (0.01mmol)を加え系内を十分にエチレングス置換した。次に無水トルエンを10mlを加え、攪拌しながら室温でメチルアルミノキサンのトルエン溶液をアルミニウム原子換算で3mmolを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、5mlのメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を塩酸1mlを加えたメタノール100mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ過残渣をさらにメタノールで数回洗浄し、80℃で10時間減圧乾燥することにより白色のゴム状ポリマーを得た。得られたポリマーは1.36gであり、重合活性は136Kg/mol-Ni・hに相当する。重量平均分子量(Mw)は44,000、数平均分子量(Mn)は17,000であり、分子量分布(Mw/Mn)は2.63であった。ガラス転移温度(Tg)は-70.8℃であった。

【0100】

【実施例4】十分に窒素置換した30mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、実施例1で得られたニッケル化合物[A-1] 5.4mg (0.01mmol)を加え系内を十分にエチレングス置換した。次に無水トルエンを10mlを加え、攪拌しながら室温でトリエチルアルミニウムのトルエン溶液(0.91mol/l) 1.1mlを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、5mlのメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を塩酸1mlを加えたメタノール100mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ過残渣をさらにメタノールで数回洗浄し、80℃で10時間減圧乾燥することにより白色のゴム状ポリマーを得た。得られたポリマーは0.36gであり、重合活性は36Kg/mol-Ni・hに相当する。重量平均分子量(Mw)は32,000、数平均分子量(Mn)は10,000であり、分子量分布(Mw/Mn)は3.17であった。ガラス転移温度(Tg)は-57.7℃であった。

【0101】

【実施例5】十分に窒素置換した30mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、実施例1で得られたニッケル化合物[A-1] 5.4mg (0.01mmol)を加え系内を十分にエチレングス置換した。次に無水トルエンを10mlを加え、攪拌しながら室温でトリイソブチルアルミ

ニウムのシクロヘキサン溶液(1.0mol/l) 1.0mlを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を塩酸1mlを加えたメタノール100mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ過残渣をさらにメタノールで数回洗浄し、80℃で10時間減圧乾燥することにより白色のゴム状ポリマーを得た。得られたポリマーは0.126gであり、重合活性は12.6Kg/mol-Ni・hに相当する。

【0102】

【実施例6】十分に窒素置換した30mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、実施例1で得られたニッケル化合物[A-1] 5.4mg (0.01mmol)を加え系内を十分にエチレングス置換した。次に無水トルエンを10mlを加え、攪拌しながら室温でエチルアルミニウムジクロリドのトルエン溶液(1.0mol/l) 1.0mlを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を塩酸1mlを加えたメタノール100mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ過残渣をさらにメタノールで数回洗浄し、120℃で10時間減圧乾燥することにより無色透明な水あめ状ポリマーを得た。得られたポリマーは2.54gであり、重合活性は254Kg/mol-Ni・hに相当する。

【0103】

【実施例7】十分に窒素置換した30mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、実施例1で得られたニッケル化合物[A-1] 5.4mg (0.01mmol)を加え系内を十分にエチレングス置換した。次に無水トルエンを10mlを加え、攪拌しながら室温でジエチルアルミニウムクロリドのn-ヘキサン溶液(0.95mol/l) 1.05mlを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を塩酸1mlを加えたメタノール100mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ過残渣をさらにメタノールで数回洗浄し、120℃で10時間減圧乾燥することにより無色透明な水あめ状ポリマーを得た。得られたポリマーは1.33gであり、重合活性は133Kg/mol-Ni・hに相当する。

【0104】

【実施例8】十分に窒素置換した30mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、実施例1で得られたニッケル化合物[A-1] 5.4mg (0.01mmol)を加え系内を

十分にエチレンガス置換した。次に無水トルエンを10 mlを加え、攪拌しながら室温でジメチルアルミニウムクロリドのメタノール溶液(1.05 mol/l) 0.95 mlを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を塩酸1 mlを加えたメタノール100 mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ過残渣をさらにメタノールで数回洗浄し、120℃で10時間減圧乾燥することにより半透明な液状ポリマーを得た。得られたポリマーは1.077 gであり、重合活性は107.7 Kg/mol-Ni・hに相当する。

【0105】

【実施例9】十分に窒素置換した30 mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、実施例1で得られたニッケル化合物[A-1] 5.4 mg (0.01 mmol)を加え系内を十分にエチレンガス置換した。次に無水トルエンを10 mlを加え、攪拌しながら室温でメチルアルミニウムジクロリドのメタノール溶液(1.0 mol/l) 1.0 mlを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を塩酸1 mlを加えたメタノール100 mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ過残渣をさらにメタノールで数回洗浄し、120℃で10時間減圧乾燥することにより無色透明な水あめ状ポリマーを得た。得られたポリマーは0.515 gであり、重合活性は51.5 Kg/mol-Ni・hに相当する。

【0106】

【実施例10】十分に窒素置換した30 mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、実施例1で得られたニッケル化合物[A-1] 5.4 mg (0.01 mmol)を加え系内を十分にエチレンガス置換した。次に無水トルエンを10 mlを加え、攪拌しながら室温でメチルアルミニウムビス(2,6-ジイソプロピル-4-メチルフェノキシド)のトルエン溶液(0.4 mol/l) 2.5 mlを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を塩酸1 mlを加えたメタノール100 mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ過残渣をさらにメタノールで数回洗浄し、120℃で10時間減圧乾燥することによりゴム状ポリマーを得た。得られたポリマーは0.28 gであり、重合活性は28 Kg/mol-Ni・hに相当する。

【0107】

【実施例11】十分に窒素置換した30 mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、実施例2で得られたニッケル化合物[A-2] 6.5 mg (0.01 mmol)を加え系内を十分にエチレンガス置換した。次に無水トルエンを10 mlを加え、攪拌しながら室温でメチルアルミノキサ

ンのトルエン溶液をアルミニウム原子換算で3 mmolを加え、重合を開始した。15分間重合を行った後、5 mlのメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を塩酸1 mlを加えたメタノール100 mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ過残渣をさらにメタノールで数回洗浄し、80℃で10時間減圧乾燥することにより白色のゴム状ポリマーを得た。得られたポリマーは0.68 gであり、重合活性は272 Kg/mol-Ni・hに相当する。重量平均分子量(Mw)は198,000、数平均分子量(Mn)は134,000であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.48であった。ガラス転移温度(Tg)は-68.2℃であった。

【0108】

【実施例12】十分に窒素置換した30 mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、実施例2で得られたニッケル化合物[A-2] 6.5 mg (0.01 mmol)を加え系内を十分にエチレンガス置換した。次に無水トルエンを10 mlを加え、攪拌しながら室温でトリエチルアルミニウムのトルエン溶液(0.91 mol/l) 1.1 mlを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、3 mlのメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を塩酸1 mlを加えたメタノール100 mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ過残渣をさらにメタノールで数回洗浄し、80℃で10時間減圧乾燥することにより灰白色の粘調なポリマーを得た。得られたポリマーは2.0 gであり、重合活性は200 Kg/mol-Ni・hに相当する。重量平均分子量(Mw)は40,000、数平均分子量(Mn)は7,400であり、分子量分布(Mw/Mn)は5.34であった。

【0109】

【実施例13】十分に窒素置換した30 mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、実施例2で得られたニッケル化合物[A-2] 6.5 mg (0.01 mmol)を加え系内を十分にエチレンガス置換した。次に無水トルエンを10 mlを加え、攪拌しながら室温でトリイソプロピルアルミニウムのシクロヘキサン溶液(1.0 mol/l) 1.0 mlを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、5 mlのメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を塩酸1 mlを加えたメタノール100 mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ過残渣をさらにメタノールで数回洗浄し、80℃で10時間減圧乾燥することにより白色のゴム状ポリマーを得た。得られたポリマーは0.55 gであり、重合活性は55 Kg/mol-Ni・hに相当する。

【0110】

【実施例14】十分に窒素置換した30 mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、実施例2で得られたニッケル化合物[A-2] 6.5 mg (0.01 mmol)を加え系内

を十分にエチレングス置換した。次に無水トルエンを10mlを加え、攪拌しながら室温でエチルアルミニウムジクロリドのトルエン溶液(1.0mol/l)1.0mlを加え、重合を開始した。40分間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を塩酸1mlを加えたメタノール100mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ過残渣をさらにメタノールで数回洗浄し、120℃で10時間減圧乾燥することによりゴム状ポリマーを得た。得られたポリマーは1.74gであり、重合活性は26.1Kg/mol-Ni・hに相当する。

【0111】

【実施例15】十分に窒素置換した30mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、実施例2で得られたニッケル化合物[A-2]6.5mg(0.01mmol)を加え系内を十分にエチレングス置換した。次に無水トルエンを10mlを加え、攪拌しながら室温でエチルアルミニウムジクロリドのトルエン溶液(1.0mol/l)3.0mlを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を塩酸1mlを加えたメタノール100mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ過残渣をさらにメタノールで数回洗浄し、120℃で10時間減圧乾燥することにより無色透明な水あめ状ポリマーを得た。得られたポリマーは1.116gであり、重合活性は111.6Kg/mol-Ni・hに相当する。

【0112】

【実施例16】十分に窒素置換した30mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、実施例2で得られたニッケル化合物[A-2]6.5mg(0.01mmol)を加え系内を十分にエチレングス置換した。次に無水トルエンを10mlを加え、攪拌しながら室温でエチルアルミニウムジクロリドのトルエン溶液(1.0mol/l)0.1mlを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を塩酸1mlを加えたメタノール100mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ過残渣をさらにメタノールで数回洗浄し、120℃で10時間減圧乾燥することにより無色透明な水あめ状ポリマーを得た。得られたポリマーは0.148gであり、重合活性は14.8Kg/mol-Ni・hに相当する。

【0113】

【実施例17】十分に窒素置換した30mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、実施例2で得られたニッケル化合物[A-2]6.5mg(0.01mmol)を加え系内を十分にエチレングス置換した。次に無水トルエンを10mlを加え、攪拌しながら室温でジエチルアルミニウムクロリドのn-ヘキサン溶液(0.95mol/l)

1.05mlを加え、重合を開始した。40分間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を塩酸1mlを加えたメタノール100mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ過残渣をさらにメタノールで数回洗浄し、120℃で10時間減圧乾燥することにより半透明ゴム状ポリマーを得た。得られたポリマーは1.25gであり、重合活性は187.5Kg/mol-Ni・hに相当する。

【0114】

【実施例18】十分に窒素置換した30mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、実施例2で得られたニッケル化合物[A-2]6.5mg(0.01mmol)を加え系内を十分にエチレングス置換した。次に無水トルエンを10mlを加え、攪拌しながら室温でジメチルアルミニウムクロリドのn-ヘキサン溶液(1.05mol/l)0.95mlを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を塩酸1mlを加えたメタノール100mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ過残渣をさらにメタノールで数回洗浄し、120℃で10時間減圧乾燥することにより半透明水あめ状ポリマーを得た。得られたポリマーは1.081gであり、重合活性は108.1Kg/mol-Ni・hに相当する。

【0115】

【実施例19】十分に窒素置換した30mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、実施例2で得られたニッケル化合物[A-2]6.5mg(0.01mmol)を加え系内を十分にエチレングス置換した。次に無水トルエンを10mlを加え、攪拌しながら室温でメチルアルミニウムジクロリドのn-ヘキサン溶液(1.0mol/l)1.0mlを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を塩酸1mlを加えたメタノール100mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ過残渣をさらにメタノールで数回洗浄し、120℃で10時間減圧乾燥することにより無色透明な水あめ状ポリマーを得た。得られたポリマーは0.54gであり、重合活性は54Kg/mol-Ni・hに相当する。

【0116】

【実施例20】十分に窒素置換した30mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、実施例2で得られたニッケル化合物[A-2]6.5mg(0.01mmol)を加え系内を十分にエチレングス置換した。次に無水トルエンを10mlを加え、攪拌しながら室温でメチルアルミニウムビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド)のトルエン溶液(0.4mol/l)2.5mlを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、少量のメ

タノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を塩酸1mlを加えたメタノール100mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ過残渣をさらにメタノールで数回洗浄し、120℃で10時間減圧乾燥することにより半透明なゴム状ポリマーを得た。得られたポリマーは0.22gであり、重合活性は22Kg/mol-Ni・hに相当する。

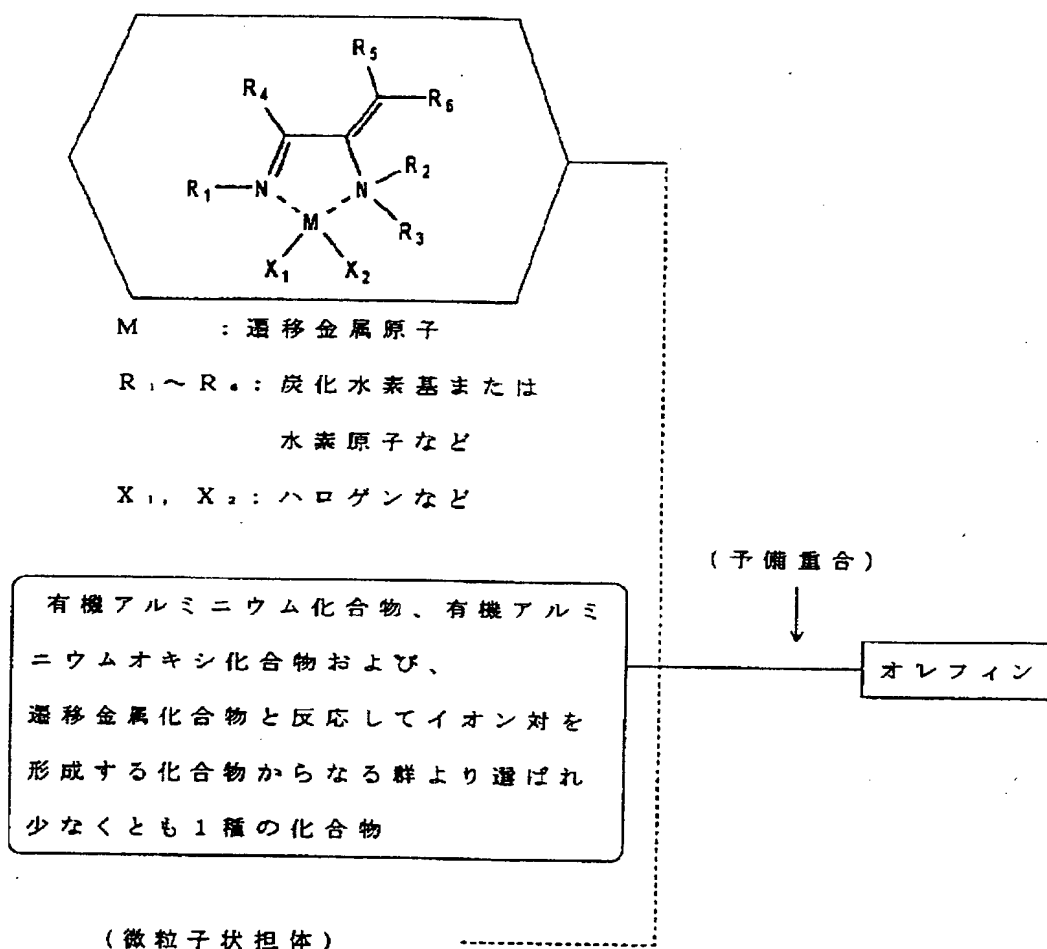
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合用触媒成分を用いたオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

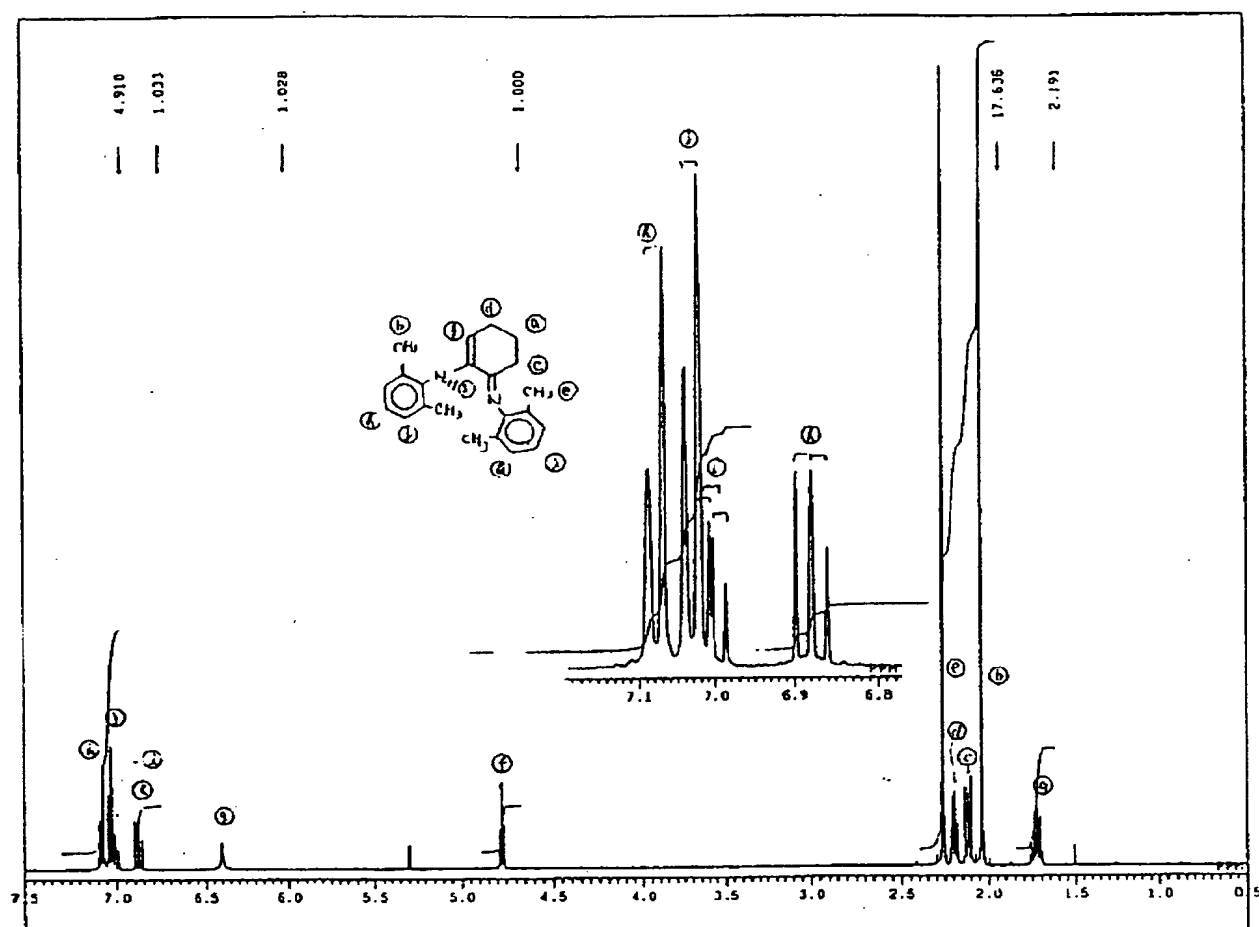
【図2】実施例1で得られた化合物(a)のNMRスペクトルである。

【図3】実施例2で得られた化合物(b)のNMRスペクトルである。

【図1】



【図2】



【図3】

